第30卷 第9期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 9
2016年9月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH September 2016

化学气相沉积C-TaC涂层的结构及其摩擦性能*

吕东泽 陈招科 熊 翔 王雅雷 孙 威 黎泽豪

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083)

摘 要 利用$TaCl_5$-C_3H_6-Ar反应体系，用化学气相沉积法(CVD)，在高纯石墨表面制备了不同炭含量的C-TaC复相涂层。研究了室温条件下C-TaC复相涂层的摩擦学性能。采用扫描电镜、X射线衍射仪、X射线光电子能谱仪等对涂层的微观组织结构及摩擦表面形貌进行了分析。研究发现：Ta的加入促使热解炭中更多sp^2杂化键的形成，促进炭基涂层的石墨化。当炭含量为86.4%(质量分数)时，涂层结构为热解炭与TaC晶粒相结合的纳米复相结构，此时涂层的摩擦系数最低，为0.13，且摩擦曲线平稳，磨损机制主要为磨粒磨损、黏着磨损和疲劳磨损。通过调节涂层中热解炭的含量以及晶粒大小可改善其摩擦学性能。

关键词 复合材料，材料表面与界面，C-TaC复相涂层，化学气相沉积，微观结构，摩擦性能

分类号 TB331 文章编号 1005-3093(2016)09-0690-07

Microstructure and Tribological Property of C-TaC Coatings on Graphite Prepared by Chemical Vapor Deposition

LV Dongze CHEN Zhaoke** XIONG Xiang WANG Yalei SUN Wei LI Zehao

(State Key Laboratory of Powder &Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

*Supported by National Basic Research Program of China No. 2011CB605805, Science and Technology Projects of Hunan Province No. 2015WK3013, and State Key Laboratory of Powder Metallurgy at Central South University.

Manuscript received December 2, 2015; in revised form May 20, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13187015470, E-mail: chenzhaoke2008@163.com

ABSTRACT C-TaC coatings with different C contents (in mass fraction) were deposited on pure graphite by chemical vapor deposition technique with a gas mixture of $TaCl_5$-Ar-C_3H_6. The tribological properties of the as-prepared coatings were characterized by multifunctional tribometer. The microstructures of the coatings and then the morphologies of the friction surface were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the addition of an appropriate amount of Ta to a pure carbon coating can increase the content of sp^2 bonds in the carbon coatings, and can improve the degree of graphitization of the carbon based coatings. When the mass fraction of C in the coatings was 86.4%, the coating show a nano composite structure with the pyrolytic carbon matrix embedded with nanometersized TaC crystallites and among others, which shows the smallest friction coefficient of 0.13. The wear mechanism may mainly concern with adhesive wear, fatigue wear and abrasive wear. By controlling the carbon content and the size of the crystallites in the coating, the friction coefficient of the coating can be adjusted effectively.

KEY WORDS composite materials, surface and interface in the materials, C-TaC composite coatings, chemical vapor deposition, microstructure, friction behavior

C/C复合材料不仅具有高比强、高比模等突出的力学性能，而且具有优异的热物理性能和摩擦磨损性能，可在航空航天等领域得到广泛的应用。但当C/C复合材料作为航空发动机主轴轴承的保持架时，摩擦性能和耐磨性是影响其使用性能和寿命的最重要因素之一[1-4]。采用表面改性技术在C/C复合材料表面制备一层自润滑涂层，可以有效改善C/C复合材料的摩擦性能和减磨、抗磨性能[5]。为适应严苛的空间环境，由非晶炭包裹的纳米过渡族金属

* 国家重点基础研究发展项目2011CB605805，湖南省科技计划项目2015WK3013和中南大学粉末冶金国家重点实验室项目资助。
2015年12月2日收到初稿；2016年5月20日收到修改稿。
本文联系人：陈招科
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.695

碳化物(ZrC, NbC, TiC, TaC等)自润滑涂层受到了较大的关注[6]。非晶炭薄膜由于高硬度和本身的自润滑特性, 使其在摩擦学领域得到了广泛的应用[7]。过渡金属碳化物中的TaC具有高熔点(3880℃)、高化学稳定性、高韧性以及高硬度(莫氏硬度达到9-10), 可以应用于各种极端条件[8]。二者结合形成的C-TaC纳米复合涂层, 具有低的内应力、优异的机械性能及摩擦学性能, 并与C/C复合材料具有良好的化学相容性及物理相容性, 是一种理想的恶劣环境下耐摩减磨涂层材料[5]。

用气相沉积等方法在基底表面制备涂层时, 由于基底及沉积工艺条件的影响, 涂层具有不同的结构和摩擦性能。国内外研究者对这方面的研究比较多, 但主要集中于采用磁控溅射、热喷涂、离子束沉积、脉冲激光沉积以及射频PECVD和离子增强CVD法制备类金刚石[9]、C-NbC[10]、C-WC[11]、C-TiC[12]以及NbN[13]薄膜方面, 而用热壁CVD法制备C-TaC涂层并研究其微观组织和摩擦学性能之间的关系却报道不多。

热壁CVD法可以实现不同组分或多层涂层的一次性沉积, 而且沉积过程中形成的热解炭具有与非晶炭类似的结构[14]。本文采用热壁化学气相沉积法制备了不同炭含量的C-TaC涂层, 研究炭含量对涂层的微观结构和摩擦学性能的影响, 并初步分析了涂层的摩擦磨损机制及影响因素。

1 实验方法

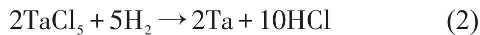
1.1 涂层制备

实验所用沉积基底材料为20 mm×20 mm×5 mm的高纯石墨块, 经过23 μm砂纸打磨, 以及超声波清洗30 min后, 在干燥箱中干燥2 h待用。化学气相沉积制备C-TaC涂层所用气源为$TaCl_5$-Ar-C_3H_6体系, 实验设备为立式热壁化学气相沉积炉。反应体系中Ar为稀释气体和载气; C_3H_6为炭源; 做为TaC中Ta源的固态粉末$TaCl_5$(常温常压下)可在较低温度(180℃)下蒸发, 形成$TaCl_5$蒸气, 并可由Ar载入反应器中。

在高纯石墨基底表面, 由Ar载入的$TaCl_5$与过量的C_3H_6发生反应形成C和TaC。其反应如公式(1)~(3)所示。大量实验结果表明[10-13], 高炭含量的金属碳化物涂层往往会获得更优异的摩擦学性能。因此本文选择在高C_3H_6流量区间下制备不同炭含量的C-TaC涂层, 实验工艺参数如表1所示。此外, 本实验还在石墨基体上分别制备了热解炭涂层及TaC涂层, 以便与C-TaC涂层进行结构及摩擦性能对照。



$$C_3H_6 \rightarrow 3C + 3H_2 \tag{1}$$



$$2TaCl_5 + 5H_2 \rightarrow 2Ta + 10HCl \tag{2}$$



$$Ta + C \rightarrow TaC \tag{3}$$

1.2 性能测试

使用精确度为0.1mg的Adventure ™分析天平对样品进行称量, 使用NanoSEM230型扫描电镜(SEM)及其能谱分析仪研究涂层样品的微观结构、成分组成和磨痕形貌。使用日本理学D/max2550VB+18 kW转靶X射线衍射仪(XRD)分析涂层的物相成分, 并进行XRD全谱拟合精修, 对涂层的C和TaC含量进行半定量分析, 通过Scherrer公式$D=K\lambda/\beta\cos\theta$(K为Scherrer常数; D为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; β为实测样品衍射峰半高宽度; θ为衍射角; λ为X射线波长)计算不同炭含量C-TaC涂层中TaC的晶粒尺寸, 并将结果列于表2中。利用ThermoFisher-VG Scientific公司生产的X射线光电子能谱仪(XPS_ESCALAB 250Xi)对涂层的组分和化学键合情况进行表征。样品的摩擦学性能使用往复式UMT-3摩擦磨损试验机进行测试, 其中环境温度为28℃左右, 相对湿度为75%, 加载载荷5 N, 频率5 Hz, 摩擦时间30min, 摩擦往复距离为150 mm; 摩擦副为直径9.5 mm、HRC62的铬钢球。

表1 CVD法制备C-TaC涂层的工艺参数

Table 1 Process parameters for preparation of C-TaC coatings by CVD

Deposition temperature/℃	Deposition pressure/Pa	Deposition time/h
950-1000	200	6

Deposition position/mm	Volume flow rate/mL·min^{-1}		
	Carrier gases Ar	Dilute gases Ar	C_3H_6
150-220	100-300	1200	600-1000

Note: deposition position is the distance between sample in reactor and gas inlet of reactor

表2 不同丙烯流量(F_{C3H6})下沉积涂层的成分以及通过Scherrer公式计算的TaC晶粒尺寸(D)

Table 2 Compositions of the prepared coatings deposited at different flow rates of C_3H_6 (F_{C3H6}) and the calculated values of grain size of TaC

F_{C3H6}/sccm	D/nm	C (%, mass fraction)	TaC (%, mass fraction)
600	38.6	72.0	28.0
800	12.2	86.4	13.6
1000	9.8	93.8	6.2

2 结果与讨论

2.1 涂层的形貌及微观结构

图1为不同涂层样品的横截面SEM形貌照片，其中图1a, b, c, d分别对应于TaC涂层及炭含量为72.0%(质量分数，下同)、86.4%和93.8%的C-TaC涂层。

由图1a所示，TaC涂层的厚度大于10 μm，整体沉积均匀性较好，与石墨基体之间结合紧密，没有发现层间裂纹或贯穿裂纹，同时还可以看到涂层中存在一些纳米孔洞。观察C-TaC涂层断面发现，当涂层中炭含量为72.0%时(图1b)，涂层厚度小于10 μm，断面结构呈现出明显的层状特征，各层厚度多为亚微米级；由元素能谱分析可知，每层的C、TaC含量不同，越靠外层，炭含量相对越高；当炭含量增加到86.4%时(图1c)，涂层整体厚度降低明显，各层厚度也随之变低，其结构类似于波动梯度复合涂层，这可能是由于沉积过程中过量的热解炭引起的[15]；当炭含量增加到93.8%时(图1d)，涂层的层状结构保持不变，总体厚度也变化不大，但各层之间厚度均匀性略有下降。

上述结果表明，随着涂层中C的大量出现，C-TaC涂层截面表现出了与TaC涂层不同的形貌特征。这是因为当热解炭与TaC作为混合相共同沉积时，C和TaC的沉积存在竞争关系。通过相关研究可知[16]，沉积过程中化学反应的发生会降低反应体系中的过饱和度。由于本实验中C_3H_6的过饱和度大于$TaCl_5$，并且形成的热解炭与石墨基体的润湿性更好，因此热解炭会先在基底上沉积，同时，C_3H_6过饱和度开始降低，$TaCl_5$过饱和度相应增大，Ta原子通过直接吸附或表面扩散到达热解炭表面并发生反应生成TaC，如此循环反复，最终形成多层交替的结构。另外，炭含量的增加会降低C-TaC涂层厚度。这是由于当炭含量较低时，热解炭聚集在TaC晶粒的边界生长，随涂层中炭含量的增加，热解炭开始慢慢渗入TaC晶粒之间并包裹着晶粒，从而抑制了TaC晶粒的长大，导致涂层厚度降低。

2.2 X射线衍射分析

图2所示为TaC涂层及不同炭含量C-TaC涂层的XRD图谱。由XRD的分析结果可知，相对于TaC涂层(图2a)，C-TaC涂层谱线均出现了C峰，见图2b,

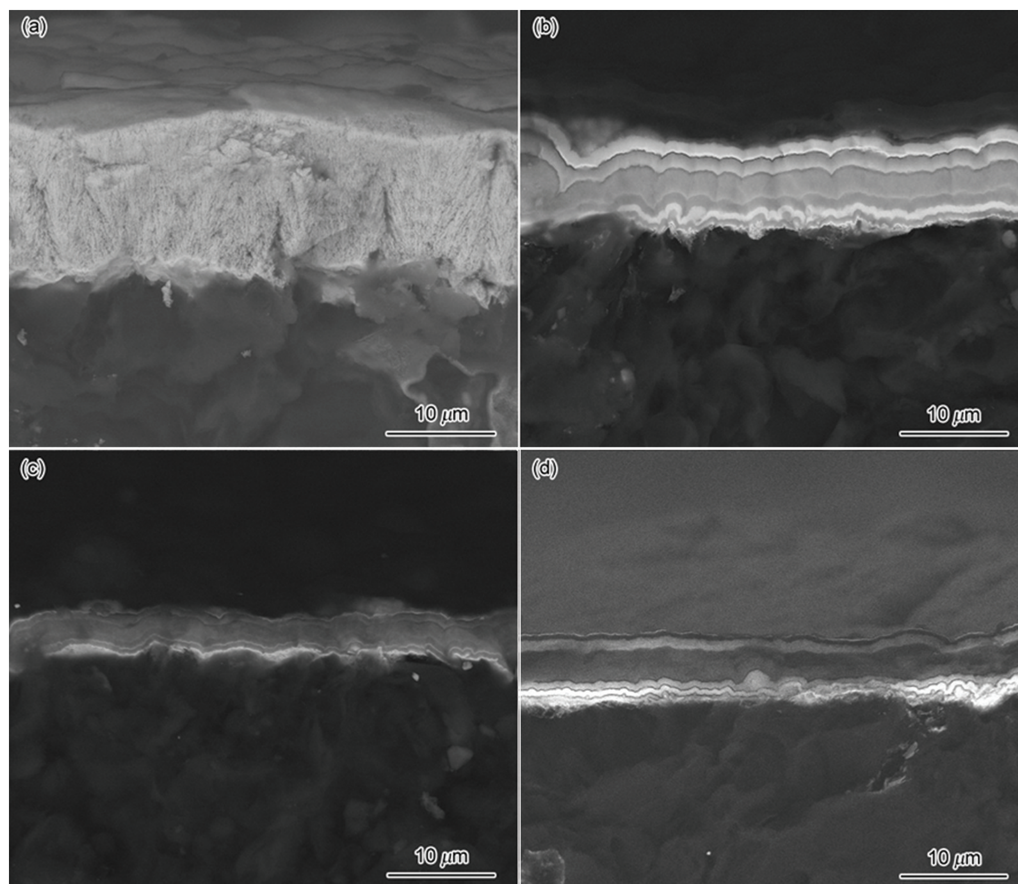


图1 TaC涂层(a)及炭含量分别为72.0%(b)、86.4%(c)和93.8%(d)时C-TaC涂层的横截面形貌SEM照片

Fig.1 Cross-sectional SEM micrographs for TaC coating (a), and C-TaC coatings with 72% (b), 86.4% (c), 93.8% (d) carbon (mass fraction)

c, d, 但强度很低, 这可能是热解炭结晶度不高造成的。同时还可以看到, C-TaC谱线在2θ为26°附近出现了很强的C峰, 这是由于涂层厚度较低, X射线穿透涂层, 获得了石墨基体的信息所致。另外, 随着C-TaC涂层中炭含量的增加, 涂层的不同晶面峰值强度也发生了明显的变化: 当炭含量为72.0%时, TaC晶面峰值强度以(111)和(200)面最高, 且峰形较为尖锐, 见图2b, 其峰值强度与TaC涂层相比并没有很大变化; 当炭含量增加到86.4%时, TaC的衍射峰明显宽化, 各峰强度有所降低, 见图2c; 当炭含量继续增加到93.8%时, C峰增多, TaC衍射峰强度降低明显且继续宽化, 见图2d。这些现象说明: 炭含量对C-TaC涂层晶粒的择优取向影响不大, 但对涂层的晶粒尺寸有很大影响。其主要原因为, 当炭含量增加时, 涂层中没有充足的Ta来形成TaC并使其继续生长; 在涂层的沉积过程中, 多余的热解炭相会包裹在TaC晶粒的周围, 阻碍TaC晶粒的生长, 导致TaC晶粒尺寸减小, 从而得到纳米尺寸TaC晶粒与热解炭相结合的复相涂层结构。通过对比, SEM观察结果与XRD分析结果一致, 这种在较高炭含量下晶粒尺寸减小的趋势在通过其他技术(如溅射[10])获得的过渡族金属纳米复合涂层中也被观察到。

2.3 涂层的XPS能谱分析

为了解Ta的加入对炭基涂层结构的影响, 利用X射线光电子能谱(XPS)对纯炭涂层和C-TaC涂层的元素组成及化学键结构等进行分析。本文使用Thermo Avantage(XPS)软件将炭含量为100%的纯炭涂层及炭含量为86.4%的C-TaC涂层的C1s谱分别进行Gaussian-Lorentzian多峰拟合, 结果见图3。从C1s谱线中可以看到, 两种涂层样品在284.5 eV和285.3 eV处均出现了两个肩峰, 这说明涂层中出现了sp^2C-C键(284.5 eV)和sp^3杂化键(285.3 eV), 热解炭主要以非晶炭的形式存在; 此外, 两涂层样品在287 eV及288.5 eV附近还出现了小强度的C-O键及C=O键, 这可能是沉积结束后样品长期暴露在空气中导致氧化所引起的; 而C-TaC涂层除上述四个峰外, 在283.2 eV处还有一个C-Ta键, 这是由于TaC的形成所致。通过拟合后的各峰所占的面积比可计算出各键所占的相对含量百分比。在纯炭涂层中, 其sp^2键相对于sp^3键所占原子百分比含量为37.50%,

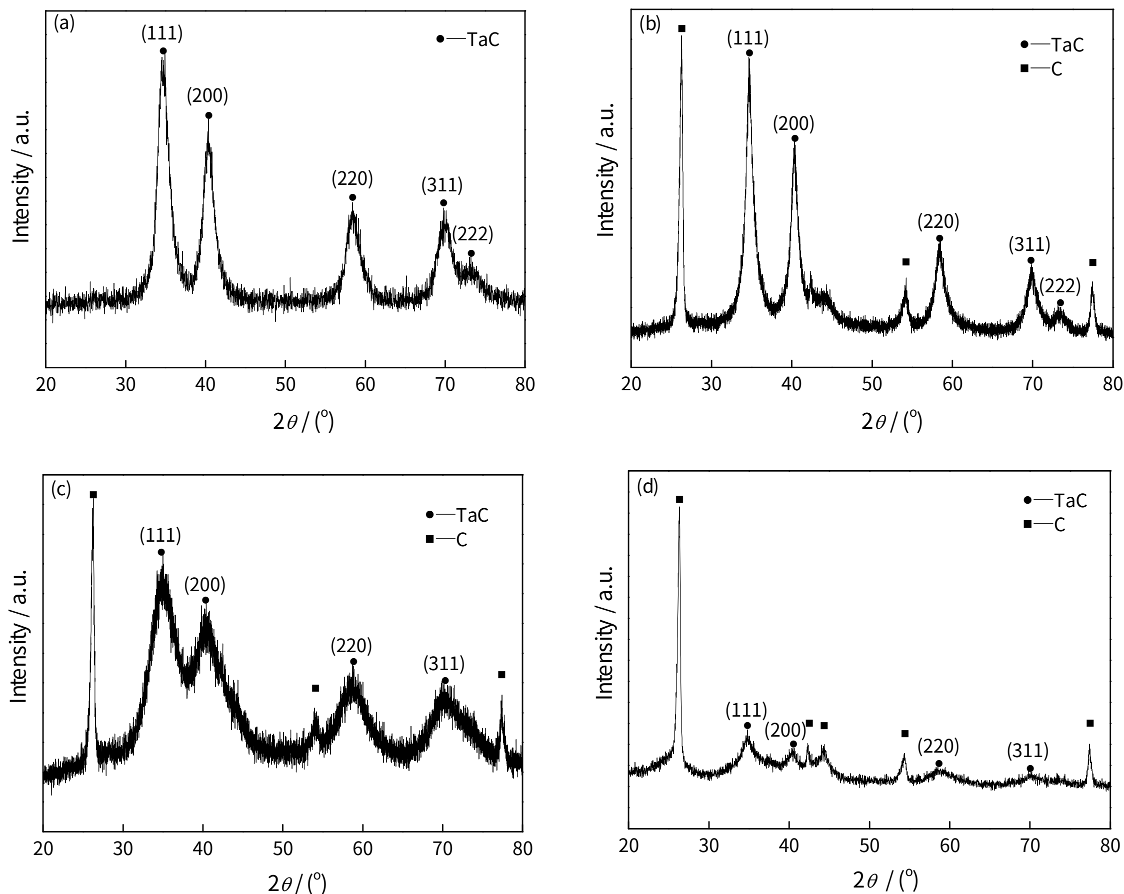


图2 TaC涂层(a)及炭含量分别为72.0% (b)、86.4% (c)和93.8%(d)时C-TaC涂层的XRD图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns for TaC coating (a), and C-TaC coatings with 72% (b), 86.4% (c), 93.8% (d) carbon (mass fraction)

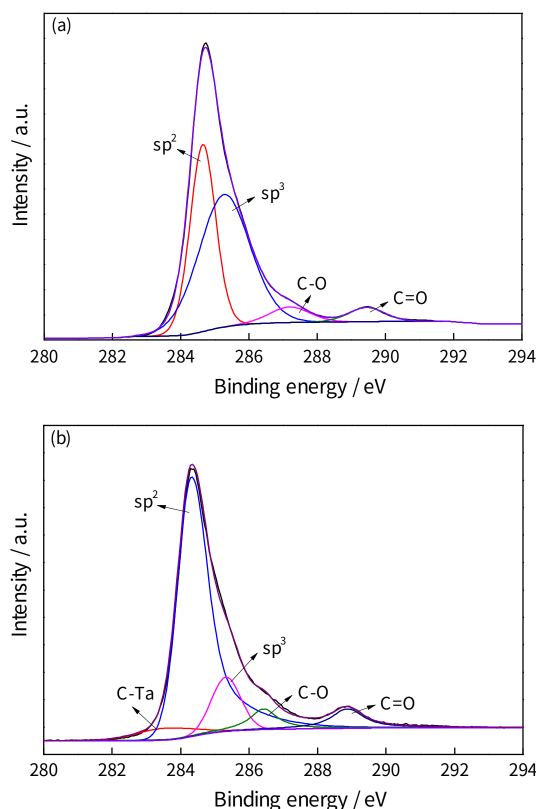


图3 纯炭涂层及炭含量为86.4%的C-TaC复相涂层的C1s峰拟合

Fig.3 XPS C1s spectra of the C-TaC coatings with C content of (a) 100% and (b) 86.4%

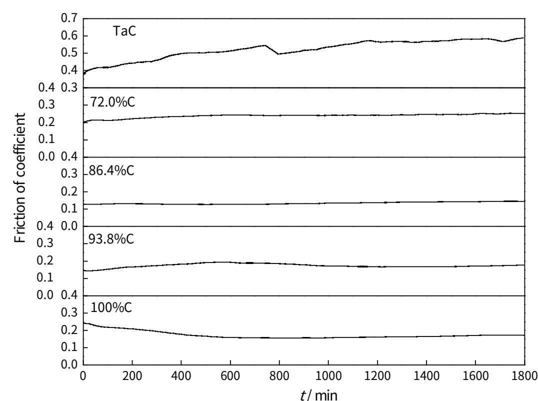


图4 不同涂层试样的摩擦系数

Fig.4 Friction coefficients of the as- prepared different coatings

而炭含量为86.4%的C-TaC涂层中sp^2键原子百分比含量则高达75.92%。由此可见, TaC的加入促使了涂层中sp^2键结构的形成, 这也证实了Ta的加入有利于炭涂层的石墨化。

2.4 涂层的摩擦学性能

C-TaC涂层的炭含量与摩擦系数的关系如图4所示。当炭含量为72.0%时, C-TaC涂层的摩擦系数为0.230; 随着炭含量增加到86.4%时, 涂层摩擦系数最小, 为0.134, 摩擦过程十分平稳; 但当炭含量进一步增加到93.8%时, 涂层的摩擦系数又升高到0.168。此外本实验也对制备的热解炭涂层(不添加Ta)及TaC涂层进行了摩擦性能测试, 测得其摩擦系数分别为0.172和0.522, 并将结果一并展示在图4中。

TaC涂层、热解炭涂层及不同炭含量C-TaC涂层的摩擦磨痕形貌照片如图5所示。其中, 图5a, b, c, d分别对应于TaC涂层和炭含量分别为72.0%、86.4%、93.8%的C-TaC涂层磨痕形貌, 图5e则显示了热解炭涂层的磨痕形貌。

由图5a可知, TaC涂层磨痕表面变化不明显, 仅发生了轻微的塑性变形, 并伴有少量的磨屑, 由于基本没有热解炭, 所以摩擦表面并没出现润滑膜, 导致涂层摩擦系数较高。此时涂层硬度要高于作为摩擦副的铬钢球, 磨损过程中磨球基本没有对涂层产生切削, 而仅仅在载荷的作用下压在涂层表面进行滑动, 反而是TaC对摩擦副产生了切削作用, 摩擦副上被磨损的颗粒脱落在涂层表面形成了磨屑。观察C-TaC涂层磨痕形貌可知, 当炭含量为72.0%时, 涂层中出现了少量磨屑和不连续的润滑膜, 但由于炭含量相对较少, 涂层表面并未形成连续的润滑膜, 见图5b。当炭含量增加为86.4%时, 涂层表面形成了较多的润滑膜, 并伴有磨屑和少量的裂纹, 见图5c; 裂纹主要产生于热解炭形成的润滑膜中, 当裂纹遇到TaC硬质颗粒时, 会迅速变小直至消失; 而在没有TaC硬质颗粒的热解炭润滑膜处, 则存在犁沟变形。随着炭含量进一步增加至93.8%, 涂层表面附着大量磨屑, 裂纹较之前稍有增多, 见图5d。当涂层为纯的热解炭时, 见图5e, 涂层表面虽然形成了较连续的润滑膜, 但同时存在大量裂纹, 在摩擦过程中, 裂纹并没有得到有效的抑制, 涂层呈片状脱落。摩擦表面形貌结果表明, 炭含量为86.4%的C-TaC涂层具有良好的耐磨性能。

2.5 讨论

C-TaC涂层的摩擦磨损机制主要为磨粒磨损、粘着磨损及疲劳磨损。同时, 涂层的摩擦性能与涂层中的炭含量及TaC的晶粒尺寸有着非常重要的关系。从涂层的磨痕表面形貌来看, 通过增加涂层的自润滑能力, 并利用纳米碳化物颗粒的增强效应, 可以有效减少上述三种磨损的发生, 这可以由炭含量为86.4%的C-TaC涂层的摩擦性能结果得到验证。根据Hall-Petch定律可以得知[17], 随着晶粒尺寸的变小, 材料的硬度会相应的变高, 这是由于当晶粒尺寸足够小时, 会很难形成位错; 而在理想状态下, 晶粒的变形是沿着晶面进行的, 所以当位错遇到晶界时,

它的运动就会因为晶粒间的随机取向而受阻, 晶粒尺寸越小, 晶界的数量越多, 受阻就越明显, 从而达到强化效果。但是, 当晶粒尺寸小到一定程度时, 其硬度将反而下降; 依据反Hall-Petch定律[18], 此时变形机理主要跟大量晶界的滑移有关。由上述理论结合涂层XPS、XRD及SEM分析结果可知: 炭含量较高时, 在摩擦初期, 一部分脱落的薄膜会转移到摩擦副上, 这样便造成了两种类似的物质(热解炭)在摩擦, 形成了自润滑效应, 因而降低了摩擦系数。同时热解炭的存在抑制了TaC晶粒的长大, 使其成为纳米晶结构, 而TaC本身作为硬质纳米碳化物相分布在热解炭相中, 有利于阻碍位错运动, 抑制裂纹的快速扩展, 从而引起强化效应。随着Ta的加入, 涂层中产生了相对纯炭涂层更多的sp^2结构的类石墨炭, 更有利于提高涂层的摩擦学性能, 这可以通过炭含量为86.4%的C-TaC涂层和热解炭涂层摩擦性能对比结果得到验证。但是, 当炭含量从86.4%进一步增加到93.8%时, 摩擦系数反而由0.13升高至0.16, 这可能是由于炭含量的增加使得涂层中sp^3键含量相对于sp^2键增多, 导致涂层韧性

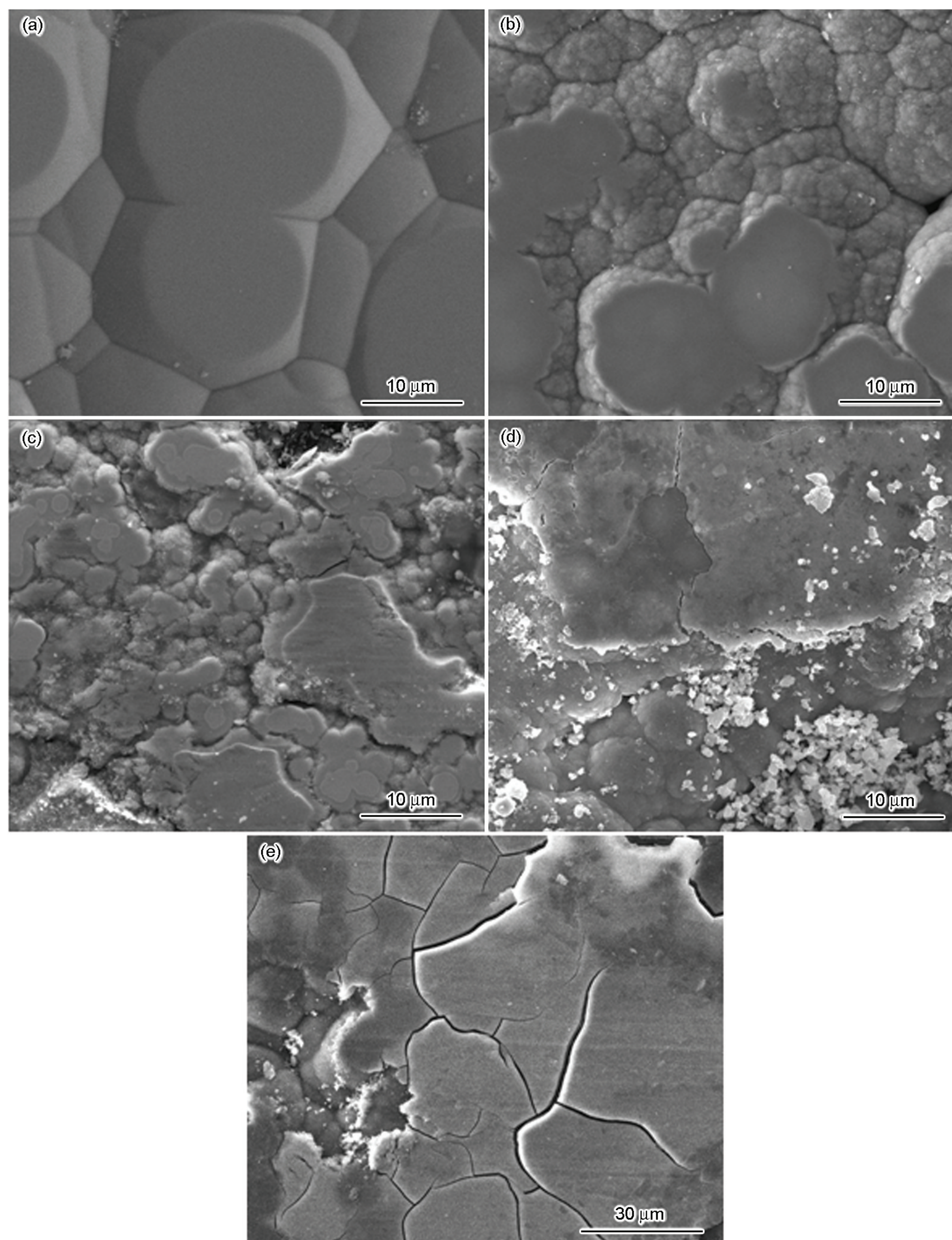


图5 TaC涂层、炭含量分别为72.0%, 86.4%, 93.8%的C-TaC涂层及热解炭涂层的摩擦表面形貌

Fig.5 Morphologies of the friction surfaces of TaC (a) and C-TaC coatings with 72.0% (b), 86.4% (c), 93.8% (d), 100.0% (f) carbon

下降，从而不利于涂层摩擦系数的降低；另外，炭含量的增加同时也会使涂层变软，摩擦过程中会导致更多的TaC颗粒脱落，磨屑增多，降低了涂层的摩擦性能。因此，适当的炭含量及细化晶粒可以改善涂层的摩擦学性能。

3 结 论

1. 当炭含量较高时，TaC晶粒尺寸逐渐变小，同时涂层呈现出波动梯度纳米多层结构。

2. Ta的加入使C-TaC涂层中的sp^2键增加，有利于涂层的石墨化。

3. 当炭含量为86.4%时，涂层结构为TaC晶粒与热解炭基体相结合的纳米复相结构，此时涂层的摩擦系数最低，为0.13。

4. 涂层的摩擦磨损机制为磨粒磨损、粘着磨损及疲劳磨损，适当的炭含量及细化晶粒可改善涂层的摩擦学性能。

参 考 文 献

1 HUANG Boyun, XIONG Xiang, *Manufacturing of Carbon/Carbon Composites for Aircraft Brakes* (Changsha, Hunan Science and Technology Press, 2007) p.1
(黄伯云，熊 翔，高性能炭/炭航空制动材料的制备技术 (长沙，湖南科学技术出版社，2007) p.1)

2 Nelson H. Forster, Lewis Rosado, Jeffrey R.Brown, Wei T. Shih, The development of carbon-carbon composite cages for rolling element bearings, Tribology Transactions, **45**(1), 127(2002)

3 Jeffrey R. Brown, Nelson H. Forster, Numerical investigation of the effect of carbon-carbon composite cages on high-speed bearing operating temperatures, **45**(3), 411(2002)

4 LIU Wen, Research on carbon-carbon composite cage, Doctoral Dissertation (Harbin, Harbin Institute of Technology, 2010)
(刘 闻，碳碳复合材料保持架的研制，博士学位论文(哈尔滨，哈尔滨工业大学，2010))

5 Daniel Nilsson, Synthesis and evaluation of TaC: C low-friction coatings, Doctoral Dissertation, Uppsala University, (2004)

6 Jansson Ulf, Lewin Erik, Sputter deposition of transition-metal carbide films-A critical review from a chemical perspective, Thin Solid Films, **536**(6), 1(2013)

7 Robertson J., Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering R, **37**(4-6), 129(2002)

8 MA Fukang, QIU Xiangdong, JIA Housheng, LIU Guicai, *Niobium and Tantalum* (Changsha, Central South University Press, 1997) p.19
(马福康，邱向东，贾厚生，刘贵才，铌与钽 (长沙，中南大学出版社，1997) p.19)

9 WANG Qingliang, SUN Yanmin, ZHANG Lei, Tribological properties of diamond-like carbon films deposited by PECVD, Chinese Journal of Materials Research, **25**(1), 73(2011)
(王庆良，孙彦敏，张 磊，PECVD法制备类金刚石薄膜的摩擦学性能，材料研究学报，**25**(1), 73(2011))

10 K. Zhang, M. Wen, G. Cheng, X. Li, Q.N. Meng, J.S. Lian, W.T. Zheng, Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films, Vacuum, **99**, 233(2014)

11 DAI Mingjiang, FU Zhiqiang, LIN Songsheng, WANG Chengbiao, XIAO Xiaoling, Effect of frictional conditions on tribological performance of W-doped DLC films, Vacuum, **47**(3), 1(2010)
(代明江，付志强，林松盛，王成彪，肖晓玲，摩擦条件对掺钨DLC膜摩擦磨损性能的影响，真空，**47**(3), 1(2010))

12 ZHANG Wenyan, ZHANG Xuhai, FANG Feng, JIANG Jianqing, Microstructures and tribological properties of TiC/a-C films grown by magnetron sputtering, Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, **29**(3), 282(2008)
(张文艳，张旭海，方 峰，蒋建清，磁控溅射TiC/a-C薄膜的结构和摩擦学性能研究，真空科学与技术学报，**29**(3), 282(2008))

13 K. Zhang, M. Wen, Q. N. Meng, Y. Zeng, C. Q. Hu, C. Liu, W. T. Zheng, Structure, mechanical property, and tribological behavior of c-NbN/CN_x multilayers grown by magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, **206**(19-20), 4040(2012)

14 LI Yongqiu, Study on the deposition technology and the simulated experiment in spouted-bed at room-temperature, Master Thesis (Chengdu, Sichuan University, 2004)
(李拥秋，热解碳沉积工艺及冷态喷动模拟实验研究，硕士学位论文(成都，四川大学，2004))

15 LI Guodong, XIONG Xiang, HUANG Boyun, Effect of temperature on composition, surface morphology and microstructure of CVD-TaC coating, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **15**(4), 565(2005)
(李国栋，熊 翔，黄伯云，温度对CVD-TaC涂层组成、形貌与结构的影响，中国有色金属学报，**15**(4), 565(2005))

16 D. L. Smith, *Thin Film Deposition* (New York, McGraw-Hill Inc., 1995) p.1

17 E.O.Hall, The deformation and ageing of mild steel, Proceedings of the Physical Society, Section B, **64**, 747(1951)

18 J. Schiotz, F. D. Di Tolla, K. W. Jacobsen, Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes, Nature, **391**(6667), 561(1998)